

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2005年12月22日 (22.12.2005)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2005/121213 A1

(51)国際特許分類⁷:

C08G 64/30

(21)国際出願番号:

PCT/JP2005/010865

(22)国際出願日: 2005年6月14日 (14.06.2005)

(25)国際出願の言語:

日本語

(26)国際公開の言語:

日本語

(30)優先権データ:

特願2004-176207 2004年6月14日 (14.06.2004) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭化成ケミカルズ株式会社 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 横田耕史郎 (YOKOTA, Koshiro) [JP/JP]; 〒1550033 東京都世田谷区代田4-6-8 Tokyo (JP). 八谷広志 (HACHIYA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒7100844 岡山県倉敷市福井140-15 Okayama (JP).

(74)代理人: 渡邊潤三 (WATANABE, Junzo); 〒1070052 東京都港区赤坂1丁目3番5号 赤坂アビタシオンビル3階 Tokyo (JP).

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SI, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

A1

(54)Title: PROCESS FOR PRODUCING AROMATIC POLYCARBONATE OF HIGH QUALITY

WO 2005/121213

(54)発明の名称: 高品質芳香族ポリカーボネートの製造方法

(57)Abstract: A process for producing an aromatic polycarbonate of high quality which comprises melt-polymerizing an aromatic dihydroxy compound with a diaryl carbonate, characterized in that the step of mixing the aromatic dihydroxy compound with the diaryl carbonate comprises dissolving the aromatic dihydroxy compound which is solid and/or liquid and a catalyst in the diaryl carbonate in a molten state in the presence of an inert gas.

(57)要約: 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを溶融状態で重合させて高品質芳香族ポリカーボネートを製造する方法において、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを混合する工程が、固体及び／又は液体の芳香族ジヒドロキシ化合物と触媒を、不活性ガス存在下で、溶融状態のジアリールカーボネートに溶解させることを特徴とする高品質芳香族ポリカーボネートの製造方法。

明 細 書

高品質芳香族ポリカーボネートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、高品質芳香族ポリカーボネートの製造方法に関する。更に詳細には、本発明は、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを溶融状態で重合させて高品質芳香族ポリカーボネートを製造する方法において、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを混合する工程が、固体及び液体からなる群より選ばれる少なくとも1種の状態の芳香族ジヒドロキシ化合物と触媒を、不活性ガス存在下で、溶融状態のジアリールカーボネートに溶解させることを特徴とする高品質芳香族ポリカーボネートの製造方法に関する。本発明の方法によると、着色が無く、末端水酸基比率と分子量の変動の少ない高品質芳香族ポリカーボネートを効率よく得ることができる。

背景技術

[0002] 近年、芳香族ポリカーボネートは、耐熱性、耐衝撃性、透明性などに優れたエンジニアリングプラスチックスとして、多くの分野において幅広く用いられている。この芳香族ポリカーボネートの製造方法については、従来種々の研究が行われ、その中で、芳香族ジヒドロキシ化合物、例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノールAという)とホスゲンとの界面重縮合法が工業化されている。

[0003] しかしながら、この界面重縮合法においては、有毒なホスゲンを用いなければならないこと、副生する塩化水素や塩化ナトリウム及び、溶媒として大量に用いる塩化メチレンなどの含塩素化合物により装置が腐食すること、ポリマー物性に悪影響を及ぼす塩化ナトリウムなどの不純物や残留塩化メチレンの分離が困難なことなどの問題があった。

[0004] このような問題を解決するために、ホスゲンの替わりにジアリールカーボネートやジアルキルカーボネートを用いて芳香族ポリカーボネートを製造する方法が数多く提案されている。ジアルキルカーボネートを用いて芳香族ポリカーボネートを製造する方法として、(i)ジアルキルカーボネートと芳香族ジヒドロキシ化合物とのエステル交換

反応による方法や(特許文献1、特許文献2、特許文献3参照)、(ii)ジアルキルカーボネートと芳香族ジヒドロキシ化合物の脂肪酸エステルとのエステル交換反応による方法(特許文献4参照)等が提案されている。このジアルキルカーボネートを用いる方法では、反応の際に、重合系内から脂肪族モノヒドロキシ化合物やその誘導体、及びジアルキルカーボネート等が蒸溜塔の塔頂溜分として溜出するが、これらは通常常温で液体であるため、上記ジアリールカーボネートを用いる方法に比べ、その取扱いは容易である。しかしながら、これらの方法においては、前者の方法(i)は反応が遅くて、高分子量体を得るのが困難である等の欠点を有し、後者の方法(ii)は、原料製造時にケテンの様な不安定かつ有毒物質が生成する上に工程が複雑であって、工業プロセスとして満足しうる方法とはいえない。又、ジアルキルカーボネートを用いる方法では、得られる芳香族ポリカーボネートの末端にはアルキルカーボネート基が導入されるが、このアルキルカーボネートを有するポリマーは熱安定性に劣るという品質上の問題も有していた。

[0005] 一方、ジアリールカーボネートと芳香族ジヒドロキシ化合物とから、エステル交換反応により芳香族ポリカーボネートを製造する方法は以前から知られており、例えばビスフェノールAとジフェニルカーボネートを溶融状態で重合して、芳香族ポリカーボネートを得ることができる。この方法は、高粘度ポリカーボネートの溶融体中から、芳香族モノヒドロキシ化合物(フェノール等)を留去しなければ重合度が上がらないことから、(1)高温で重合するため、副反応によって分岐や架橋が起こりやすく、品質の良好なポリマーが得にくくこと、(2)着色を免れること等、種々の欠点を有していた(非特許文献1参照)。

[0006] これらの欠点を克服するため、触媒や安定剤、重合方法等に関して数多くの試みがなされている。特に本出願人等は、特許文献5の明細書において、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの溶融混合物、または芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを反応して得られる重合中間体を、自由に落下させながら重合する方法を開示しており、この方法によれば着色のない高品質のポリカーボネートを製造することが可能である。

[0007] この着色と言った樹脂の性質を表す指標は極めて多岐にわたるが、製造する樹脂

の物性、特に粘度などの基本的な物性は分子量で決まることが多く、目標とする分子量の樹脂を効率よく製造することは、製造技術開発の重要な課題である。それに加えて、成形性、耐熱性といった樹脂の諸物性は、分子量のみならず、例えば末端水酸基の割合などで大きく影響を受けるため、その安定した制御方法の確立も重要な技術課題である。

[0008] 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを溶融状態で重合させる場合、安定した分子量、安定した水酸基末端比率、着色のない樹脂という特徴を実現するためには、特に、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートのモル比を安定させることが重要であり、そのための技術開発がなされているものの(特許文献6、特許文献7、特許文献8参照)充分ではなく、さらなる改良が求められていた。

[0009] 特許文献1:日本国特開昭57-2334号公報

特許文献2:日本国特開昭60-169444号公報

特許文献3:日本国特開昭60-169445号公報

特許文献4:日本国特開昭59-210938号公報

非特許文献1:松金幹夫他、プラスチック材料講座[5]「ポリカーボネート樹脂」日本日刊工業新聞社刊行(昭和44年)、第62~67ページ参照

特許文献5:国際公開第95/03351号

特許文献6:日本国特開2003-183379号公報

特許文献7:日本国特開2003-201343号公報

特許文献8:日本国特開2003-192782号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の課題は、着色が無く、末端水酸基比率と分子量の変動の少ない高品質芳香族ポリカーボネートの効率的な製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本願発明者らが検討を重ねたところ、上記課題を解決するためには、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートのモル比を安定させて反応させることのみならず、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートと重合触媒の混合の順序

とタイミングが重要であることを見出した。この知見に基づき、さらに研究を重ね、本件発明を完成させた。

[0012] 従って、本発明の1つの目的は、着色が無く、末端水酸基比率と分子量の変動の少ない高品質芳香族ポリカーボネートの効率的な製造方法を提供することである。

[0013] 本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴並びに諸利益は、添付の図面を参照しながら述べる次の詳細な説明及び請求の範囲から明らかになる。

発明の効果

[0014] 本発明の方法によると、着色が無く、末端水酸基比率と分子量の変動の少ない高品質芳香族ポリカーボネートを効率よく製造することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本件発明の実施例1のシステムの概略図である。

符号の説明

- [0016] 1 原料
- 2 調合槽
- 3 第1攪拌型重合器
- 4 第2攪拌型重合器
- 5 第1ワイヤ型重合器
- 6 第2ワイヤ型重合器

発明を実施するための最良の形態

[0017] 本発明によれば、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを触媒の存在下溶融状態で重合させて高品質芳香族ポリカーボネートを製造する方法において、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを混合する工程が、固体及び液体からなる群より選ばれる少なくとも1種の状態の芳香族ジヒドロキシ化合物と触媒を、不活性ガス存在下で、溶融状態のジアリールカーボネートに溶解させることを特徴とする高品質芳香族ポリカーボネートの製造方法が提供される。

[0018] 次に、本発明の理解を容易にするために、本発明の基本的特徴及び好ましい諸様を列挙する。

[0019] 1. 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを触媒の存在下溶融状態で重合させて高品質芳香族ポリカーボネートを製造する方法において、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを混合する工程が、固体及び液体からなる群より選ばれる少なくとも1種の状態の芳香族ジヒドロキシ化合物と触媒を、不活性ガス存在下で、溶融状態のジアリールカーボネートに溶解させることを特徴とする高品質芳香族ポリカーボネートの製造方法。

[0020] 2. 該混合工程が、芳香族ジヒドロキシ化合物に対するジアリールカーボネートのモル比が1.05～1.20の範囲で、かつ、該モル比の変動幅が±0.005になるように混合することを特徴とする前項1に記載の高品質芳香族ポリカーボネートの製造方法。

[0021] 3. 該混合工程が、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートのエステル交換反応を行わせる反応工程でもあって、芳香族ジヒドロキシ化合物の転化率が10%～80%であることを特徴とする前項2に記載の高品質芳香族ポリカーボネートの製造方法。

[0022] 4. 該混合工程が、80°C以上250°C以下で運転されることを特徴とする前項1から3のいずれかに記載の高品質芳香族ポリカーボネートの製造方法。

[0023] 5. 溶解させる芳香族ジヒドロキシ化合物が、酸素濃度が10ppm以下の不活性ガス存在下で処理されたものであることを特徴とする前項1から4のいずれかに記載の高品質芳香族ポリカーボネートの製造方法。

[0024] 6. 溶解した芳香族ジヒドロキシ化合物に接触する不活性ガス中の酸素濃度が、10ppm以下であることを特徴とする上記(1)から(4)のいずれか記載の高品質芳香族ポリカーボネートの製造方法。

[0025] 以下、本件発明を具体的に説明する。

本発明において、芳香族ジヒドロキシ化合物とは、 $\text{HO}-\text{Ar}-\text{OH}$ で示される化合物である(式中、Arは2価の芳香族基を表す。)。芳香族基Arは、例えば好ましくは $-\text{Ar}^1-\text{Y}-\text{Ar}^2-$ で示される2価の芳香族基である(式中、 Ar^1 及び Ar^2 は、各々独立にそれぞれ炭素数5～70を有する2価の炭素環式又は複素環式芳香族基を表し、Yは炭素数1～30を有する2価のアルカン基を表す。)。

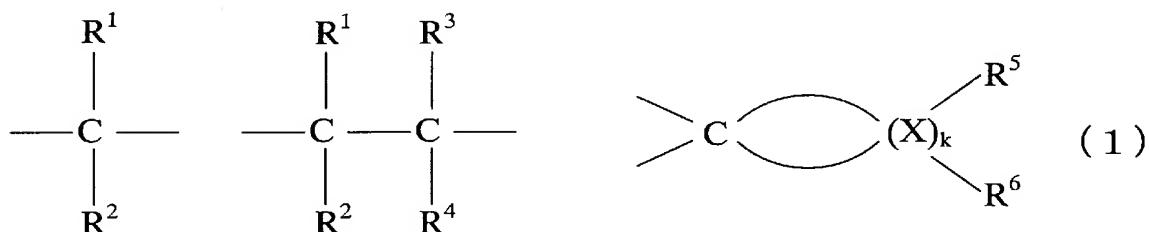
[0026] 2価の芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 において、1つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。

[0027] 複素環式芳香族基の好ましい具体例としては、1ないし複数の環形成窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を有する芳香族基を挙げることができる。

[0028] 2価の芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 は、例えば、置換又は非置換のフェニレン、置換又は非置換のビフェニレン、置換または非置換のピリジレンなどの基を表す。ここでの置換基は前述のとおりである。

2価のアルカン基Yは、例えば、下記式(1)で示される有機基である。

[0029] [化1]

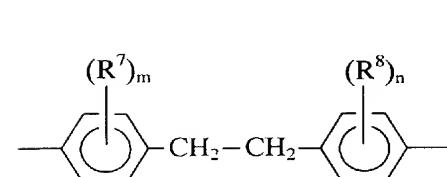
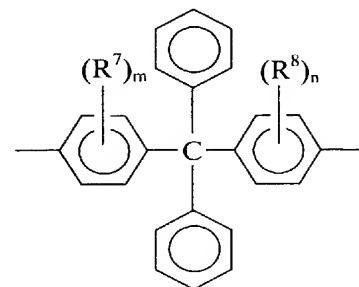
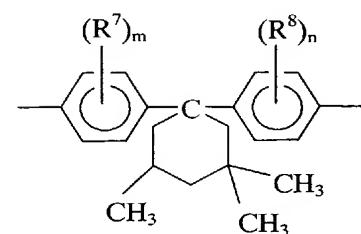
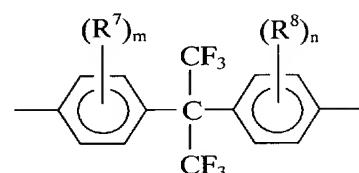
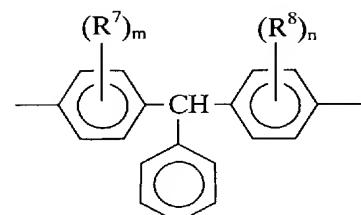
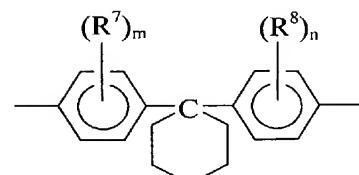
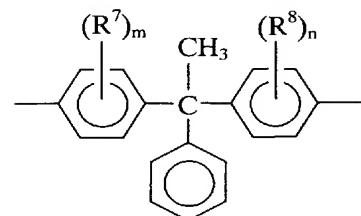
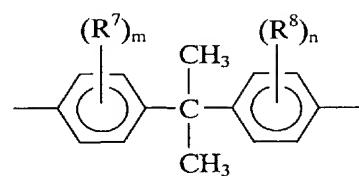
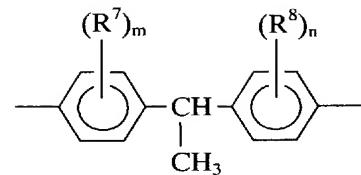
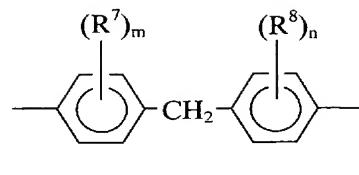


[0030] (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、各々独立に水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、環構成炭素数5～10のシクロアルキル基、環構成炭素数5～10の炭素環式芳香族基、炭素数6～10の炭素環式アラルキル基を表す。 k は3～11の整数を表し、 R^5 および R^6 は、各Xについて個々に選択され、お互いに独立に、水素または炭素数1～6のアルキル基を表し、Xは炭素を表す。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 において、一つ以上の水素原子が反応に悪影響を及ぼさない範囲で他の置換基、例えばハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキ

シ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基等によって置換されたものであっても良い。)

このような2価の芳香族基Arとしては、例えば、下記式(2)で示されるものが挙げられる。

[0031] [化2]



(2)

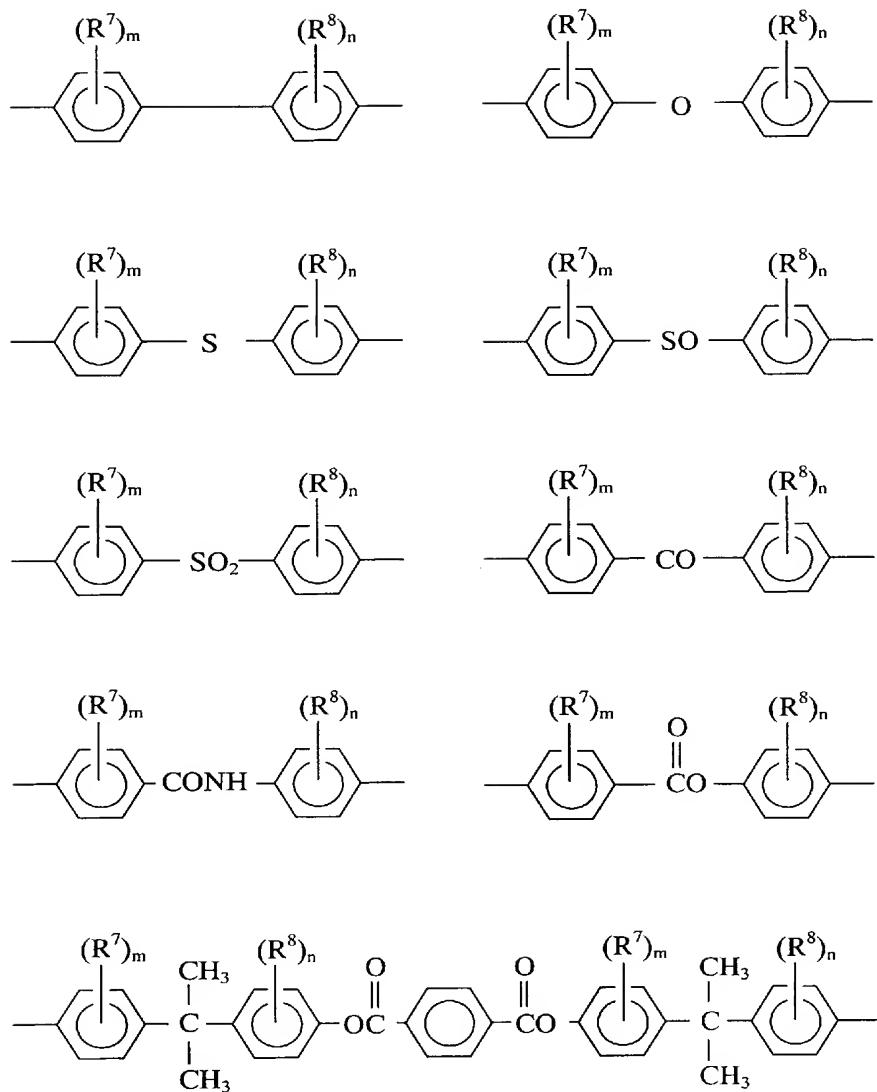
[0032] (式中、R⁷、R⁸は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、環構成炭素数5～10のシクロアルキル基またはフェ

ニル基であって、mおよびnは1～4の整数で、mが2～4の場合には各R⁷はそれぞれ同一でも異なるものであってもよいし、nが2～4の場合には各R⁸はそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。)

[0033] さらに、2価の芳香族基Arは、-Ar¹-Z-Ar²-で示されるものであっても良い。(式中、Ar¹、Ar²は前述の通りで、Zは単結合又は-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-SO-、-COO-、-CON(R¹)-などの2価の基を表す。ただし、R¹は前述のとおりである。)

このような2価の芳香族基Arとしては、例えば、下記式(3)で示されるものが挙げられる。

[0034] [化3]



[0035] (式中、 R^7 、 R^8 、 m および n は、前述のとおりである。)

さらに、2価の芳香族基Arの具体例としては、置換または非置換のフェニレン、置換または非置換のナフチレン、置換または非置換のピリジレン等が挙げられる。ここでの置換基は前述のとおりである。

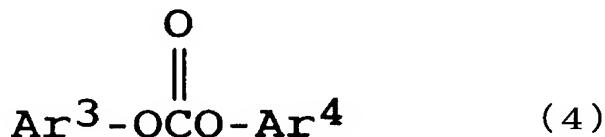
[0036] 本発明で用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物は、固体であっても液体であってもよく、固体の場合はフレークまたはプリル、液体の場合は溶融状態で用いられること

が好ましい。

本発明で用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物は、單一種類でも2種類以上でもかまわないが、製造される複数のポリカーボネートの内全てに共通で用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物であることが必要である。現在は一般に、ビスフェノールAポリカーボネートが主流であることから、ビスフェノールAを単独で用いることが好ましい。

本発明で用いられるジアリールカーボネートは、下記式(4)で表される。

[0037] [化4]



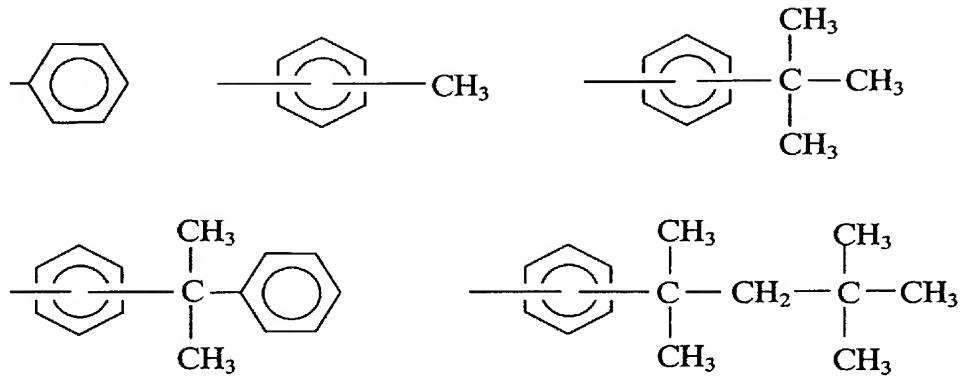
[0038] (式中、 Ar^3 、 Ar^4 はそれぞれ1価の芳香族基を表す。)

Ar^3 及び Ar^4 は、1価の炭素環式又は複素環式芳香族基を表すが、この Ar^3 、 Ar^4 において、1つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。 Ar^3 と Ar^4 は同じものであっても良いし、異なるものであっても良い。

[0039] 1価の芳香族基 Ar^3 及び Ar^4 の代表例としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ピリジル基を挙げることができる。これらは、上述の1種以上の置換基で置換されたものでも良い。

好ましい Ar^3 及び Ar^4 としては、それぞれ例えば、下記式(5)などが挙げられる。

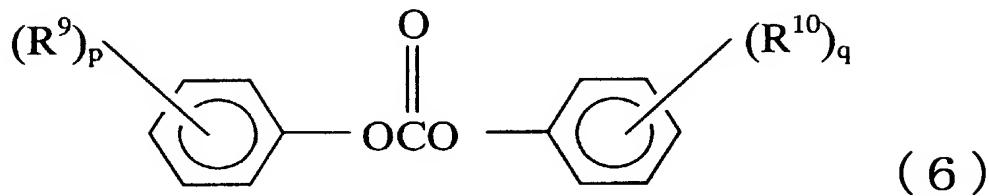
[0040] [化5]



(5)

[0041] ジアリールカーボネートの代表的な例としては、下記式(6)で示される置換または非置換のジフェニルカーボネート類を挙げることができる。

[0042] [化6]



[0043] (式中、R⁹及びR¹⁰は、各々独立に水素原子、炭素数1～10を有するアルキル基、炭素数1～10を有するアルコキシ基、環構成炭素数5～10のシクロアルキル基又はフェニル基を示し、p及びqは1～5の整数で、pが2以上の場合には、各R⁹はそれぞれ

異なるものであっても良いし、 q が2以上の場合には、各 R^{10} は、それぞれ異なるものであっても良い。)

[0044] このジアリールカーボネート類の中でも、非置換のジフェニルカーボネートや、ジトリルカーボネート、ジ-*t*-ブチルフェニルカーボネートのような低級アルキル置換ジフェニルカーボネートなどの対称型ジアリールカーボネートが好ましいが、特にもつとも簡単な構造のジアリールカーボネートである非置換のジフェニルカーボネートが好適である。

これらのジアリールカーボネート類は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。

[0045] 本件発明における芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの使用割合(仕込比率)は、目標とするポリカーボネートの分子量範囲や末端水酸基比率、用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートの種類、重合温度その他の重合条件によって異なるが、ジアリールカーボネートが、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、1.05モルから1.20モルの割合で用いられることが好ましい。

[0046] さらに、このモル比の変動幅が±0.005に納まるように混合することが好ましい。

このモル比が±0.005を外れて変動すると、分子量の変動が大きくなったり、水酸基末端比率の変動が大きくなったり、所望の分子量に至るまでの重合時間が長くかかったりといった不都合が生じる場合があり好ましくない。

[0047] 該モル比を制御する方法は、公知の方法を用いることができる。例えば、ジフェニルカーボネートは融点が約80°Cであるので、100°C程度に温めて液体状態でマスプローメーターを用いて秤量する方法が好ましく例示される。計量機は、市販の計量機を使用することが可能であるが、秤量精度は本件発明にとって重要な諸元性能であり、±0.5%、好ましくは0.25%以内の秤量誤差を満足する計量機が望ましい。

[0048] 一方、芳香族ジヒドロキシ化合物は、通常の荷姿はフレーク又はプリルであり、ハンドリング時にホッパー或いは貯蔵タンク内に微粉が残留したりして、ジアリールカーボネートに比較すると秤量が困難ではある。しかしながら、それも、たとえば、芳香族ジヒドロキシ化合物の貯蔵タンク重量を、投入前後で秤量して、その差から実際の投入量を求めるという方法、ロードセル計量機を用いて秤量するなどの方法を採用すれば、現

実的な方法としてプラント操業上好ましい。

芳香族ジヒドロキシ化合物が液体の場合は、投入量を重量で直接秤量することができ、あるいは、予め比重を測定した上で体積で直接秤量でき、好ましい。

[0049] さらに、実験室的には、有機金属錯体を取り扱う際に用いるドライボックスを用意し、その中に窒素を常時流通させ、その中で芳香族ジヒドロキシ化合物をハンドリングする方法が好ましく例示される。ドライボックスの中に流す窒素は、液体窒素ボンベより供給し、大型オキシゲントラップ(GLサイエンス社製酸素除去管の商品名)などの脱酸素塔と水素化カルシウムや五酸化リンを充填した脱水分塔を通した窒素を循環させながら常時脱酸素脱水分操作を行うことが好ましい。

また、設定投入量に対して、例えば98%程度を粗く秤量して投入し、一旦投入量を正確に把握した後、足りない分を、より秤量精度の高い計量機を用いて秤量してから追添するなどの方法も好ましく例示される。

[0050] 本件発明の重要な要件の一つは、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートと触媒を混合する順序である。

本件発明では、溶融状態のジアリールカーボネートに固体及び／または液体の芳香族ジヒドロキシ化合物と触媒を溶解させることが重要である。

[0051] 固体の芳香族ジヒドロキシ化合物に溶融状態のジアリールカーボネートを混合すると、得られる芳香族ポリカーボネートの着色が酷くなる場合があつたり、末端水酸基比率の変動が大きくなる場合があつたりして好ましくない。

液体の芳香族ジヒドロキシ化合物に溶融状態のジアリールカーボネートを混合する場合も、得られる芳香族ポリカーボネートが着色する場合があり好ましくない。

[0052] また、触媒を、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを混合した後に混合すると、分子量分布が広がる場合があつたり、射出成型時に金型にモールドデポジットが出やすくなる場合があつたり、樹脂の透明性を低下させるゲル状の高分子量体が生成する場合があつたりして好ましくない。

[0053] 芳香族ジヒドロキシ化合物と触媒は、別々の供給口から同時に溶融状態のジアリールカーボネートに投入してもよい。また、芳香族ジヒドロキシ化合物と触媒を予め混合しておき、その混合物を溶融状態のジアリールアーボネートに投入しても良い。

[0054] 芳香族ジヒドロキシ化合物と触媒を、溶融状態のジアリールカーボネートに溶解させる際には、不活性ガス存在下で行うことが必須であり、やはり、本件発明の重要な要件である。

[0055] 不活性ガスとしては、窒素、炭酸ガス、アルゴンやヘリウムなどの希ガス類、低級炭化水素ガスなど反応に悪影響を及ぼさない不活性なガスが挙げられるが、窒素が工業的に大量に容易に入手できるため好ましい。

[0056] 不活性ガスを用いる際、不活性ガス中に含まれる酸素濃度は好ましくは10ppm以下であり、より好ましくは3ppm、さらに好ましくは1ppm以下である。
通常工業的に入手可能な、空気を深冷分離して得られる窒素は、酸素濃度が10ppm以下であり、本件発明に用いるに好ましい。

[0057] 混合槽の圧力は、減圧で行うことは、混合操作時あるいはその後の攪拌時に重合に伴って発生する芳香族モノヒドロキシ化合物を除去して少しでも重合を進行させる効果を期待できて好ましく、常圧で混合操作を行うことも工業的に簡便な設備で実施できるため好ましく、混合工程を不活性ガスの微加圧下で行う方法も、空気の微量な漏れ込みを防ぐことができて不活性ガス存在下という条件を維持できるため好ましく例示される。

[0058] 上記のように、混合工程でエステル交換反応を行わせることは、少しでも重合を進行させることができて好ましく、さらには、混合工程での攪拌時間を長めに調整して、意図的に混合工程でエステル交換反応を充分に進行させてから、引き続き重合工程に溶融液を送ることも、本件発明の好ましい実施様態である。

[0059] この場合は、混合工程においてエステル交換反応を成り行きで進行させるのではなく、該混合工程での温度圧力等の条件から計算されるエステル交換反応の平衡転化率に近い値まで進行させることができて好ましい。混合工程の運転条件にも依るが、芳香族ジヒドロキシ化合物の転化率で示すならば10%～80%であることが好ましく、例えば、140°C、常圧、密閉系、ジフェニルカーボネート／ビスフェノールAの仕込みモル比1.10という条件では、平衡転化率は約30%であり、本件発明者らの経験では、数時間の充分な攪拌でほぼ平衡転化率までエステル交換反応を進めることができる。

[0060] 原料の芳香族ジヒドロキシ化合物およびジアリールカーボネートは、予め窒素等の不活性ガスを用いて真空置換しておくことが好ましい。また、芳香族ジヒドロキシ化合物及びジアリールカーボネートのどちらか一方を、もしくは両方を酸素が除去された溶融状態でハンドリングする方法も好ましい。特に芳香族ジヒドロキシ化合物もしくはジアリールカーボネートの製造工場が隣接する場合、配管等で接続して直接移送することが好ましい。その際、混合槽の後にフィルターを設置しても良い。

[0061] 芳香族ジヒドロキシ化合物は、通常の荷姿は粉体であり、空気を粉体表面に吸着している場合がほとんどである。このような吸着空気は、芳香族ジヒドロキシ化合物の貯槽に単に窒素を吹き込むだけでは除去しきれないというのが、本件発明者らの検討結果である。

[0062] したがって、本発明において、不活性ガスで処理するとは、不活性ガスを単に貯槽内に流通させたり、芳香族ジヒドロキシ化合物を不活性ガス下に放置したりという簡便な成り行きの方法ではなく、吸着空気のような除去し難い空気も積極的に除去する操作を行うことを指し、例えば、一旦貯槽内を真空脱気したのち、窒素を導入するという置換操作を、少なくとも1回、好ましくは複数回繰返して行うことを指す。

[0063] これらの不活性ガスによる処理を済ませた芳香族ジヒドロキシ化合物やジアリールカーボネートを保存する場合には、窒素を封入したり窒素を流通させたりしている貯槽に保存することが好ましい。

溶解した芳香族ジヒドロキシ化合物に接触する不活性ガスの酸素濃度も10ppm以下が好ましい。

[0064] 溶解した芳香族ジヒドロキシ化合物に接触する不活性ガスとは、混合槽や貯槽の気相部分のガスのみならず、ジアリールカーボネートや芳香族ジヒドロキシ化合物に溶存したり吸着したりしていて、混合槽に持ち込まれてしまったガスも、溶解した芳香族ジヒドロキシ化合物に接触するガスに該当するため、混合前に、溶存ガスや吸着ガスを不活性ガスで置換したり、真空で取り除いたりしておくことが好ましい。上記真空脱気－窒素置換を繰返して行っておくことは、その点でも好ましい実施様態である。

[0065] このように酸素濃度が極めて低い条件を維持するために、窒素などの不活性ガスを貯槽に常時吹き込んでおく方法も、一般によく用いられる方法であり、本件発明にお

いても好ましく例示されるが、この當時吹き込むガスもまた、溶解した芳香族ジヒドロキシ化合物に接触する不活性ガスである。したがって、貯槽に、酸素濃度10ppm以下の不活性ガスを當時吹き込んでおくことも、本件発明の要件を実現するための好ましい実施様態である。

[0066] 芳香族ジヒドロキシ化合物と触媒を、溶融状態のジアリールカーボネートに溶融させる際の温度は、混合物が均一な溶融状態を保てる温度であれば良く、該温度の上限は250°C、好ましくは200°C、さらに好ましくは180°Cである。該温度の下限は80°C、好ましくは100°C、さらに好ましくは120°Cである。

[0067] 該温度が250°Cを上回ると、ジアリールカーボネートの熱変性に拠ると思われる着色が著しくなる場合がほとんどで好ましくなく、該温度が80°Cを下回ると、芳香族ジヒドロキシ化合物が溶融状態のジアリールカーボネートに溶解しない場合が多くなり好ましくない。

[0068] 本発明に用いる触媒は、この分野で用いられているものであれば種々のものを例示でき、たとえば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物類;水素化アルミニウムリチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素テトラメチルアンモニウムなどのホウ素やアルミニウムの水素化物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第四級アンモニウム塩類;水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水素化合物類;リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カルシウムメトキシドなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシド類;リチウムフェノキシド、ナトリウムフェノキシド、マグネシウムフェノキシド、LiO—Ar—OLi、NaO—Ar—ONa (Arはアリール基)などのアルカリ金属またはアルカリ土類金属のアリーロキシド類;酢酸リチウム、酢酸カルシウム、安息香酸ナトリウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の有機酸塩類;酸化亜鉛、酢酸亜鉛、亜鉛フェノキシドなどの亜鉛化合物類;酸化ホウ素、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリフェニル、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレートなど($R^1R^2R^3R^4$)NB($R^1R^2R^3R^4$)で表される

アンモニウムボレート類、 $(R^1 R^2 R^3 R^4) PB(R^1 R^2 R^3 R^4)$ で表されるホスホニウムボレート類(R^1, R^2, R^3, R^4 は前記式(1)の説明通りである。)などのホウ素の化合物類;酸化ケイ素、ケイ酸ナトリウム、テトラアルキルケイ素、テトラアリールケイ素、ジフェニルエチルーエトキシケイ素などのケイ素の化合物類;酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムエトキシド、ゲルマニウムフェノキシドなどのゲルマニウムの化合物類;酸化スズ、ジアルキルスズオキシド、ジアルキルスズカルボキシレート、酢酸スズ、エチルスズトリプトキシドなどのアルコキシ基またはアリーロキシ基と結合したスズ化合物、有機スズ化合物などのスズの化合物類;酸化鉛、酢酸鉛、炭酸鉛、塩基性炭酸塩、鉛及び有機鉛のアルコキシドまたはアリーロキシドなどの鉛の化合物;第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、第四級アルソニウム塩などのオニウム化合物類;酸化アンチモン、酢酸アンチモンなどのアンチモンの化合物類;酢酸マンガン、炭酸マンガン、ホウ酸マンガンなどのマンガンの化合物類;酸化チタン、チタンのアルコキシドまたはアリーロキシドなどのチタンの化合物類;酢酸ジルコニウム、酸化ジルコニウム、ジルコニウムのアルコキシド又はアリーロキシド、ジルコニウムアセチルアセトンなどのジルコニウム化合物類;テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシドなどのアルキル、アリール、アルキルアリール基などのアンモニウムヒドロオキシド類;トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミンなどの三級アミン類;ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジフェニルアミン、エチルフェニルアミンなどの二級アミン類;メチルアミン、エチルアミン、フェニルアミン、トルイルアミンなどの一級アミン類;2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール類などの触媒を挙げることができる。

[0069] これらの触媒は1種だけで用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。これらの中で、アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩類、アンモニウムヒドロオキシド類等の含窒素化合物、ホウ素化合物が単独もしくは併用で好ましく用いられる。また、これらの触媒の使用量は、原料の芳香族ジヒドロキシ化合物100質量部に対して、通常 $10^{-8} \sim 1$ 質量部、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-2}$ 質量部、特に好ましくは $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 質量部の範囲で選ばれる。

[0070] 本発明の混合工程の後、溶融状態の芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを触媒の存在下で重合させる訳であるが、該重合に用いられる反応器としては、ポリカーボネートの反応器として広く使用されているものが使用でき、例えば、攪拌槽型反応器、薄膜反応器、遠心式薄膜蒸発反応器、表面更新型二軸混練反応器、二軸横型攪拌反応器、濡れ壁式反応器、自由落下させながら重合する多孔板型反応器、ワイヤーに沿わせて落下させながら重合するワイヤー付き多孔板型反応器等が用いられる(例えば、GB1, 007, 302、米国特許第3, 888, 826号、日本国特開平02-153923、日本国特公昭50-19600、特公昭52-36159、特公昭48-8355及び米国特許第5, 589, 564号参照)。これらの反応器の材質は特に限定されないが、鉄を20%以上含む材質が好ましく、特にSUS304, SUS316, SUS316Lが好ましく用いられる。また、特に着色を防止するために、鉄含有量が20%以下の材質を用いても良いし、ニッケルやチタン等の非鉄材料を用いても良い。

[0071] 重合工程のプロセスは、バッチ式、連続式いずれの方式でも、本件発明の混合工程に好ましくつなぎこむことができる。

該重合工程での反応温度は、通常100～350°C、好ましくは150～290°Cの温度の範囲で選ばれる。特に好ましくは180～280°Cの範囲にある。反応の進行にともなって、芳香族モノヒドロキシ化合物が生成してくるが、これを反応系外へ除去することによって反応速度が高められる。従って、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素や低級炭化水素ガスなど反応に悪影響を及ぼさない不活性なガスを導入して、生成してくる該芳香族モノヒドロキシ化合物をこれらのガスに同伴させて除去する方法や、減圧下に反応を行う方法などが好ましく用いられる。好ましい反応圧力は、分子量によっても異なり、重合初期には10Torr～常圧の範囲が好ましく、重合後期には、20Torr以下、特に10Torr以下が好ましく、2Torr以下とすることが更に好ましい。

[0072] 本発明の方法で得られる芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は、通常5, 000～100, 000の範囲であり、好ましくは5, 000～30, 000の範囲である。

[0073] 重合工程の温度や減圧度、滞留時間等を変更することで、分子量が異なるポリカーボネートを製造できる。また、重合工程に前述の芳香族ジヒドロキシ化合物や、水酸基末端のポリカーボネートプレポリマー(低重合度ポリカーボネート)、前述のジアリ

ールカーボネート類やアリールカーボネート末端のポリカーボネートプレポリマー、t-ブチルフェノールやt-オクチルフェノール等の单官能置換フェノール類等公知の末端調節剤を添加することで、水酸基末端比率や末端構造の異なるポリカーボネートを製造することができる。

[0074] さらに、重合工程に前述の芳香族ジヒドロキシ化合物類やそれらの重合体や、両末端にヒドロキシリル基やカルボシキル基を有する化合物等の共重合成分を添加することで、繰り返し単位や比率の異なるポリカーボネートを製造することができる。

[0075] 本発明で得られたポリカーボネートに触媒失活剤を添加することもできる。

本発明に使用する触媒失活剤としては、公知の触媒失活剤が有効に使用されるが、この中でもスルホン酸のアンモニウム塩、ホスホニウム塩が好ましく、更にドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩等のドデシルベンゼンスルホン酸の上記塩類やパラトルエンスルホン酸テトラブチルアンモニウム塩等のパラトルエンスルホン酸の上記塩類が好ましい。またスルホン酸のエステルとしてベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸ブチル、ベンゼンスルホン酸オクチル、ベンゼンスルホン酸フェニル、パラトルエンスルホン酸メチル、パラトルエンスルホン酸エチル、パラトルエンスルホン酸ブチル、パラトルエンスルホン酸オクチル、パラトルエンスルホン酸フェニル等が好ましく用いられ、就中、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩が最も好ましく使用される。

[0076] これらの触媒失活剤の使用量は前記重合触媒1モル当たり0.5～50モルの割合で、好ましくは0.5～10モルの割合で、更に好ましくは0.8～5モルの割合で使用することができる。

[0077] 更に、重合工程にABSやPET等の他樹脂や、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、染顔料、難燃剤等の添加剤等を添加することで、さまざまな用途に合わせたポリカーボネート組成物を製造することができる。

更に、これらを組み合わせることで、多様なポリカーボネートを製造できる。

[0078] 耐熱安定剤や酸化防止剤として、例えば、燐化合物、フェノール系安定剤、有機チオエーテル系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤等を挙げることができ、光安定剤や紫外線吸収剤として、例えば、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線

吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤等を挙げることができる。

[0079] 離型剤としては一般的に知られた離型剤を用いることができ、例えば、パラフィン類などの炭化水素系離型剤、ステアリン酸等の脂肪酸系離型剤、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド系離型剤、ステアリルアルコール、ペントエリスリトール等のアルコール系離型剤、グリセリンモノステアレート等の脂肪酸エステル系離型剤、シリコーンオイル等のシリコーン系離型剤等を挙げることができる。

有機系や無機系の顔料や染料を使用することができる。

その他にも、金属不活性化剤、帶電防止剤、滑剤、造核剤など、目的に応じて使用することができる。

これらはいずれも2種以上組み合わせて使用することができる。

[0080] これらの添加剤は、直接に、または適当な溶剤またはポリマーに溶解または分散させて、あるいはマスターペレットとして、溶融状態のポリカーボネートに添加、混練する。このような操作を実施するのに用いられる設備に特に制限は無いが、例えば2軸押出機等が好ましく、添加剤を溶液の形で供給する場合はプランジャーポンプ等の定量ポンプが用いられ、添加剤をマスターペレットの形で供給する場合はサイドフィーダー等が一般に使用される。添加剤を溶剤に溶解または分散させた場合はベント付きの2軸押出機が特に好ましく使用される。

実施例

[0081] 次に、本件発明を実施例および比較例によって説明する。

数平均分子量(以下、M_nと略す)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて行った。テトラヒドロフラン溶媒、ポリスチレンゲルを使用し、標準単分散ポリスチレンの較正曲線から下式による換算分子量較正曲線を用いて求めた。

$$M_{PC} = 0.3591 M_{PS}^{1.0388}$$

(M_{PC} はポリカーボネートの分子量、M_{PS} はポリスチレンの分子量)

[0082] 水酸基末端比率の測定は、ポリカーボネートポリマー0.3gを5mlの重水素置換クロロホルムに溶解し、23°Cで¹H-NMR装置(日本国日本電子株式会社製EX-400)を用いて末端基を測定した。水酸基末端比率(モル%)は全末端数に対する水酸

基の割合により計算した。

[0083] 次に、本件発明を実施するプロセスの概略を図1に示す。

原料1である芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートと触媒は、調合槽2に投入され混合される。ここまではバッチ操作で行った。混合された調合液は第一攪拌型重合器3、第二攪拌型重合器4に送られて重合し、さらに、第一ワイヤ型重合器5、第二ワイヤ型重合器6に送られて所望の分子量まで重合反応を進行させた後、第二ワイヤ型重合器6より取り出される。第一攪拌型重合器3以降の操作は連続式で行った。

[0084] 第一攪拌型重合器3及び第二攪拌型重合器4は攪拌槽型重合器で、第一攪拌型重合器3は内液量40リットルを維持するように運転し、第二攪拌型重合器4は内液量20リットルを維持するように運転する。第一ワイヤ型重合器5はワイヤー付多孔板型重合器で、孔径5mmの孔を20個有する多孔板を備えており、孔の中心から鉛直に2mm径のSUS製ワイヤーを重合器下部の液溜めまで垂らしてあり、落下する高さは8mである。第二ワイヤ型重合器6は孔の数を50個有している以外は第一ワイヤ型重合器5と同様である。

[0085] 第一ワイヤ型重合器5は、重合器下部の液溜めの液量が20リットルに達したら、液量20リットルを保つように溶融ポリマーを第二ワイヤ型重合器6に移送する。第二ワイヤ型重合器6は、重合器下部の液溜めの液量が20リットルに達したら、液量20リットルを保つように溶融ポリマーを払い出した。

[0086] 本件発明では、第一攪拌型重合器3以降の温度圧力条件は以下のように決めて運転した。

第一攪拌型重合器3は、反応温度235°C、反応圧力98Torrである。

第二攪拌型重合器4は、反応温度252°C、反応圧力6Torrである。

第一ワイヤ型重合器5は、反応温度270°C、反応圧力3Torrである。

第二ワイヤ型重合器6は、反応温度272°C、反応圧力0. 8Torrである。

[0087] 用いた芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートはそれぞれ、ビスフェノールAとジフェニルカーボネートで、いずれも、50Torrで真空脱気し、酸素濃度0. 5ppmである窒素ガスで置換する操作を5回繰返す不活性ガス処理を行った。これら

原料の秤量は、ジフェニルカーボネートは、日本エマソン社製マイクロモーション質量流量計で概略の重量を計測し、クボタ社製ロードセル計量機(低床式上皿天秤)で精秤した。マイクロモーションの秤量精度は±0.2%以下であり、ロードセル計量機の秤量精度は±0.05%以下である。ビスフェノールAは、ホッパー自体をロードセル計量した後調合槽に移送した。

[0088] **実施例1**

調合槽の温度を140°Cに設定し、酸素濃度0.5ppmである窒素ガスを用いて常圧よりも50Torr微加圧した。ジフェニルカーボネート粉体40.81kgを投入し、溶融させた。次に、水酸化ナトリウム7mgを投入し、引き続き、ビスフェノールA粉体39.19kgを調合槽に投入した。投入したビスフェノールAに対する投入したジフェニルカーボネートのモル比は1.11であった。また、ビスフェノールAの投入には約1.5時間をかけ、さらに充分溶解させるために5.5時間攪拌を続けた。

その結果、重合が進行し、投入したビスフェノールAの約30%が転化していた。

[0089] このようにして調合した溶融ポリマーを、20kg/hrで第一攪拌型重合槽へ移送し、重合に供した。

この運転を、ジフェニルカーボネートとビスフェノールAのモル比の変動幅が±0.05になるようにして、都合5回行い、分子量の変動、水酸基末端比率の変動、ポリマーの着色を比較した。

その結果、分子量は $12,400 \pm 400$ 、水酸基末端比率は $17\% \pm 1\%$ 、着色は無く、性状の良好な樹脂を安定して得ることができた。

[0090] **比較例1**

粉体のビスフェノールAを最初に調合槽に仕込み、次に水酸化ナトリウムを投入し、そこに、溶融状態のジフェニルカーボネートを投入した以外は、実施例1と同様の操作を行った。

その結果、水酸基末端比率は $17\% \pm 2\%$ で、樹脂は、若干ではあるが、目視で判別できる程度に茶色に着色していた。

[0091] **比較例2**

5回の運転中、投入したビスフェノールAに対するジフェニルカーボネートのモル比

を、 ± 0.02 の範囲で意図的にずらした以外は、比較例1と同様の運転を行ったところ、得られた樹脂の、分子量は $12,600 \pm 900$ 、水酸基末端比率は $16\% \pm 5\%$ で、着色は無かった。

[0092] 比較例3

調合槽の微加圧、および不活性ガス処理に用いる窒素ガスを、酸素濃度 100ppm の窒素に変えた以外は、比較例1と同様の運転を行った。得られた樹脂は紅茶色に変色していた。

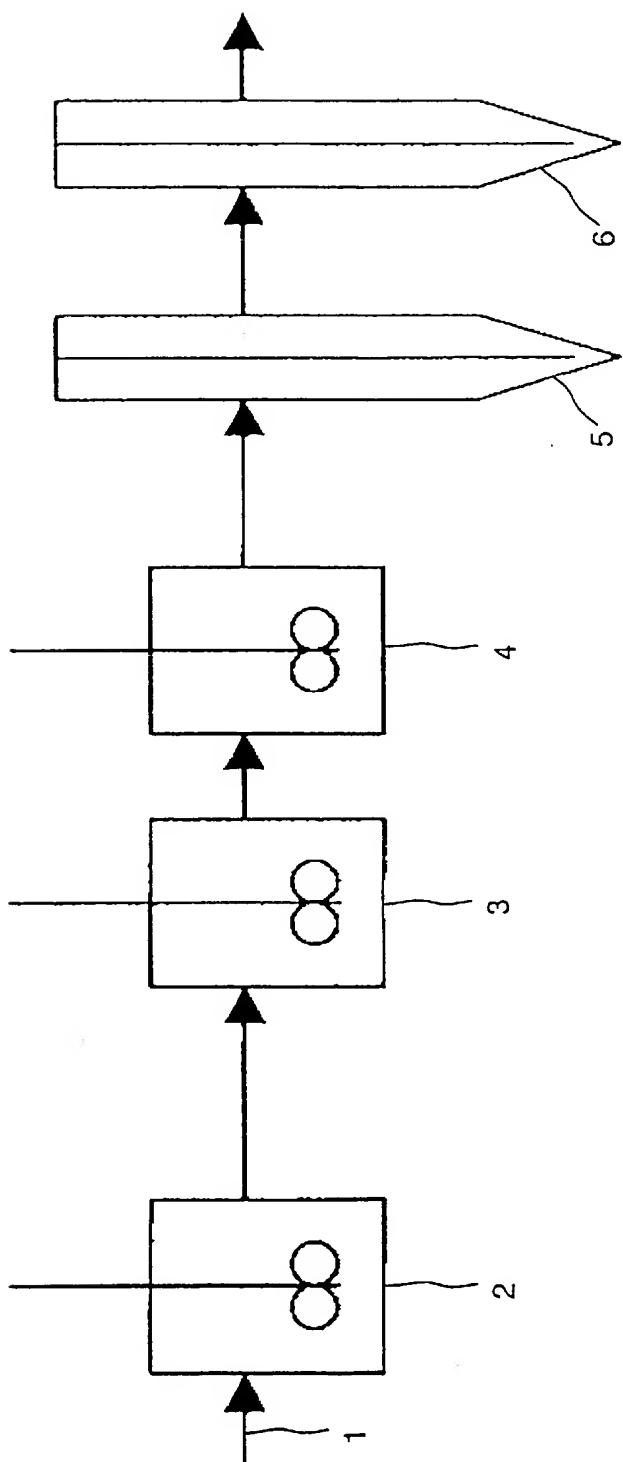
産業上の利用可能性

[0093] 本発明の方法によると、着色が無く、末端水酸基比率と分子量の変動の少ない高品質芳香族ポリカーボネートを効率的に製造することができる。

請求の範囲

- [1] 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを触媒の存在下溶融状態で重合させて高品質芳香族ポリカーボネートを製造する方法において、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを混合する工程が、固体及び液体からなる群より選ばれる少なくとも1種の状態の芳香族ジヒドロキシ化合物と触媒を、不活性ガス存在下で、溶融状態のジアリールカーボネートに溶解させることを特徴とする高品質芳香族ポリカーボネートの製造方法。
- [2] 該混合工程が、芳香族ジヒドロキシ化合物に対するジアリールカーボネートのモル比が1.05～1.20の範囲で、かつ、該モル比の変動幅が±0.005になるように混合することを特徴とする請求項1記載の高品質芳香族ポリカーボネートの製造方法。
- [3] 該混合工程が、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートのエステル交換反応を行わせる反応工程でもあって、芳香族ジヒドロキシ化合物の転化率が10%～80%であることを特徴とする請求項2記載の高品質芳香族ポリカーボネートの製造方法
- [4] 該混合工程が、80°C以上250°C以下で運転されることを特徴とする請求項1から3のいずれか記載の高品質芳香族ポリカーボネートの製造方法。
- [5] 溶解させる芳香族ジヒドロキシ化合物が、酸素濃度が10ppm以下の不活性ガス存在下で処理されたものであることを特徴とする請求項1から4のいずれか記載の高品質芳香族ポリカーボネートの製造方法。
- [6] 溶解した芳香族ジヒドロキシ化合物に接触する不活性ガス中の酸素濃度が、10ppm以下であることを特徴とする請求項1から4のいずれか記載の高品質芳香族ポリカーボネートの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/010865

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08G64/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08G64/00-64/42Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-201343 A (Teijin Ltd.), 18 July, 2003 (18.07.03), Claims 1, 2; Par. Nos. [0079] to [0082] (Family: none)	1-6
A	JP 2003-183379 A (Teijin Ltd.), 03 July, 2003 (03.07.03), Claims 1, 2; Par. No. [0061] (Family: none)	1-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
29 June, 2005 (29.06.05)Date of mailing of the international search report
19 July, 2005 (19.07.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ C08G64/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ C08G64/00-64/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-201343 A (帝人株式会社) 2003. 07. 18、【請求項1】、【請求項2】、段落【0079】-【0082】(ファミリーなし)	1-6
A	JP 2003-183379 A (帝人株式会社) 2003. 07. 03、【請求項1】、【請求項2】、段落【0061】(ファミリーなし)	1-6

〔〕C欄の続きにも文献が列挙されている。

〔〕パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 06. 2005

国際調査報告の発送日

19.7.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

森川 賢

4J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3457